

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ПРЕДЕЛЬНЫХ ОДНОАТОМНЫХ СПИРТАХ

Булавин В.И.¹, Вьюнник И.Н.²

¹ Национальный технический университет «Харьковский
политехнический институт», Украина, 61002, Харьков, ул. Фрунзе, 21

² Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина »,
Украина, 61000, Харьков, пл. Свободы , 4

bulavin@kpi.kharkov.ua

Предельные одноатомные спирты широко используются как растворители в лабораторной и технологической практике. Жидкие спирты являются сложными системами, состоящими из мономерных, линейных и циклических агрегатов, которые находятся в состоянии подвижных равновесий, количественный учет которых является сложной теоретической задачей ввиду относительно короткой жизни ассоциатов.

В данной работе проанализированы физико-химические характеристики предельных одноатомных *n*-спиртов от метанола до *n*-октанола при 278,15 – 328,15 К, наиболее чувствительные к изменению структуры растворителей и характеру ММВ.

В обзоре [1] предложено совокупность равновесий между полимерами молекул спиртов заменить единственным равновесием между группой *ОН*, которая находится в связанном и несвязанном состояниях и соединена в обоих случаях с неопределенным по количеству ансамблем молекул. Расчет константы ассоциации (K_a) основан на том, что в жидких спиртах для всех *ОН*-групп вероятность разрыва водородной связи одинакова. Долю свободных *ОН*-групп (γ) вычисляли по уравнению (1), а величины K_a – по соотношению (2) [1]:

$$\gamma = \frac{P_A^0}{P_h^0} \quad (1)$$

$$K_a = \frac{1-\gamma}{\gamma}. \quad (2)$$

Здесь P_A^0 и P_h^0 – давление насыщенных паров алканолоа и гомоморфного углеводорода, соответственно [2-3]. Результаты расчета величин γ и K_a приведены в таблицу 1. Анализ данных табл.1 показывает, что с ростом температуры и при переходе от метанола к *n*-октанолу доля свободных *ОН*-групп возрастает, что указывает на уменьшение степени ассоциации. Величины же K_a изменяются антибатно значениям γ .

В настоящей работе проведена оценка энергии ММВ (U_{int}) и её составляющих в ряду изученных *n*-спиртов. Величины U_{int} жидкостей рассчитывали по соотношению [4]: $U_{int} = \Delta H_{vap} - RT$

(3)

Здесь ΔH_{vap} – энтальпия испарения [5], R – универсальная газовая постоянная; T – термодинамическая температура. Энергию (энтальпию) водородной связи

Таблица 1. Доля свободных OH -групп (γ) и константы ассоциации (K_a) n -спиртов

| Т, К | метанол | | этанол | | н-пропанол | | н-бутанол | |
|--------|---------|---------------------|--------|---------------------|------------|---------------------|-----------|---------------------|
| | K_a | $\gamma \cdot 10^2$ | K_a | $\gamma \cdot 10^2$ | K_a | $\gamma \cdot 10^2$ | K_a | $\gamma \cdot 10^2$ |
| 278,15 | 471 | 0,212 | 254 | 0,393 | 197 | 0,506 | 195 | 0,510 |
| 288,15 | 325 | 0,307 | 174 | 0,571 | 128 | 0,773 | 125 | 0,792 |
| 298,15 | 231 | 0,431 | 123 | 0,805 | 88,0 | 1,12 | 82,3 | 1,20 |
| 308,15 | 168 | 0,591 | 89,5 | 1,10 | 62,6 | 1,57 | 56,7 | 1,73 |
| 318,15 | 125 | 0,793 | 66,7 | 1,48 | 46,0 | 2,13 | 40,6 | 2,40 |
| 328,15 | 95,1 | 1,04 | 50,7 | 1,94 | 34,8 | 2,80 | 30,1 | 3,22 |

Продолжение таблицы 1

| Т, К | н-пентанол | | н-гексанол | | н-гептанол | | н-октанол | |
|--------|------------|---------------------|------------|---------------------|------------|---------------------|-----------|---------------------|
| | K_a | $\gamma \cdot 10^2$ | K_a | $\gamma \cdot 10^2$ | K_a | $\gamma \cdot 10^2$ | K_a | $\gamma \cdot 10^2$ |
| 278,15 | 130 | 0,763 | 117 | 0,846 | 100 | 0,993 | 89,8 | 1,10 |
| 288,15 | 86,5 | 1,14 | 74,4 | 1,33 | 63,3 | 1,56 | 51,5 | 1,90 |
| 298,15 | 60,2 | 1,63 | 49,7 | 1,97 | 41,3 | 2,37 | 37,2 | 2,62 |
| 308,15 | 43,2 | 2,26 | 35,0 | 2,78 | 29,4 | 3,28 | 24,5 | 3,92 |
| 318,15 | 31,9 | 3,04 | 25,4 | 3,79 | 21,3 | 4,48 | 18,9 | 5,03 |
| 328,15 | 24,2 | 3,97 | 19,0 | 5,00 | 15,9 | 5,91 | 13,9 | 6,72 |

Таблица 2. Энергия ММВ (U_{int}) и её составляющие (кДж/моль): энтальпия водородной связи (ΔH_b), энергия дисперсионного (U_{disp}) и ориентационно-индукционного (U_{or_ind}) взаимодействий n -спиртов

| Т, К | метанол | | | | этанол | | | |
|--------|------------|---------------|-------------|---------------|------------|---------------|-------------|---------------|
| | $-U_{int}$ | $-\Delta H_b$ | $-U_{disp}$ | U_{or_ind} | $-U_{int}$ | $-\Delta H_b$ | $-U_{disp}$ | U_{or_ind} |
| 278,15 | 35,3 | 20,6 | 11,7±0,1 | 3,0 | 40,3 | 20,1 | 16,6±0,2 | 3,6 |
| 288,15 | 35,1 | 20,5 | 11,6±0,1 | 3,0 | 40,0 | 19,9 | 16,5±0,2 | 3,6 |
| 298,15 | 34,9 | 20,5 | 11,5±0,2 | 2,9 | 39,8 | 19,7 | 16,5±0,2 | 3,6 |
| 308,15 | 34,8 | 20,4 | 11,4±0,2 | 3,0 | 39,6 | 19,6 | 16,5±0,2 | 3,5 |
| 318,15 | 34,6 | 20,2 | 11,4±0,2 | 3,0 | 39,3 | 19,4 | 16,5±0,3 | 3,4 |
| 328,15 | 34,4 | 20,1 | 11,4±0,2 | 2,9 | 39,1 | 19,3 | 16,6±0,3 | 3,2 |

Продолжение табл. 2

| Т, К | н-пропанол | | | | н-бутанол | | | |
|--------|------------|---------------|-------------|---------------|------------|---------------|-------------|---------------|
| | $-U_{int}$ | $-\Delta H_b$ | $-U_{disp}$ | U_{or_ind} | $-U_{int}$ | $-\Delta H_b$ | $-U_{disp}$ | U_{or_ind} |
| 278,15 | 45,6 | 20,0 | 21,9±0,3 | 3,7 | 50,5 | 19,8 | 27,3±0,3 | 3,3 |
| 288,15 | 45,3 | 19,8 | 22,0±0,3 | 3,5 | 50,2 | 19,6 | 27,4±0,3 | 3,2 |
| 298,15 | 45,0 | 19,6 | 22,1±0,3 | 3,3 | 49,9 | 19,4 | 27,5±0,4 | 3,0 |
| 308,15 | 44,7 | 19,4 | 22,2±0,3 | 3,1 | 49,5 | 19,1 | 27,6±0,4 | 2,8 |
| 318,15 | 44,5 | 19,1 | 22,3±0,3 | 3,1 | 49,2 | 18,7 | 27,8±0,4 | 2,7 |
| 328,15 | 44,2 | 18,8 | 22,6±0,3 | 2,8 | 48,9 | 18,4 | 28,1±0,4 | 2,4 |

Продолжение табл. 2

| T, K | н-пентанол | | | | н-гексанол | | | |
|--------|------------|---------------|-------------|---------------|------------|---------------|-------------|---------------|
| | $-U_{int}$ | $-\Delta H_b$ | $-U_{disp}$ | U_{or_ind} | $-U_{int}$ | $-\Delta H_b$ | $-U_{disp}$ | U_{or_ind} |
| 278,15 | 55,6 | 19,6 | 32,9±0,4 | 3,1 | 61,3 | 19,3 | 38,6±0,4 | -3,5 |
| 288,15 | 55,1 | 19,3 | 33,0±0,4 | 2,8 | 60,2 | 18,8 | 38,6±0,4 | -2,8 |
| 298,15 | 54,5 | 19,1 | 33,1±0,4 | 2,3 | 59,2 | 18,5 | 38,7±0,5 | -2,0 |
| 308,15 | 53,9 | 18,8 | 33,3±0,4 | 1,6 | 58,7 | 18,2 | 38,9±0,5 | -1,6 |
| 318,15 | 53,4 | 18,4 | 33,6±0,5 | 0,7 | 58,3 | 17,9 | 39,1±0,5 | -1,3 |
| 328,15 | 52,8 | 18,2 | 33,8±0,5 | 0,1 | 57,7 | 17,5 | 39,4±0,5 | -0,8 |

Продолжение табл. 2

| T, K | н-гептанол | | | | н-октанол | | | |
|--------|------------|---------------|-------------|---------------|------------|---------------|-------------|---------------|
| | $-U_{int}$ | $-\Delta H_b$ | $-U_{disp}$ | U_{or_ind} | $-U_{int}$ | $-\Delta H_b$ | $-U_{disp}$ | U_{or_ind} |
| 278,15 | 65,2 | 19,2 | 44,6±0,5 | 1,4 | 69,9 | 18,8 | 50,4±0,5 | 0,7 |
| 288,15 | 64,8 | 18,7 | 44,7±0,5 | 1,3 | 69,3 | 18,3 | 50,5±0,6 | 0,5 |
| 298,15 | 64,3 | 18,6 | 45,2±0,5 | 0,5 | 68,5 | 17,7 | 50,7±0,6 | 0,1 |
| 308,15 | 63,9 | 18,1 | 45,4±0,6 | 0,4 | 68,0 | 16,9 | 51,1±0,6 | ~ 0 |
| 318,15 | 63,5 | 17,6 | 45,5±0,6 | 0,4 | 67,7 | 16,2 | 51,5±0,7 | ~ 0 |
| 328,15 | 62,9 | 17,1 | 45,7±0,6 | 0,1 | 67,2 | 15,3 | 51,9±0,7 | ~ 0 |

(ΔH_b) определяли из данных [6], а энергию дисперсионного взаимодействия (U_{disp}) рассчитывали на основании кластерной термодинамической модели [7]:

$$U_{disp} = \left(\frac{\alpha_p}{\beta_T} \right) TV_m, \quad (3)$$

где α_p – коэффициент термического расширения; β_T – изотермическая сжимаемость; V_m – молярный объем. Значения α_p , β_T и плотности (ρ), необходимой для расчета V_m , взяты из [8].

Суммарные величины энергий ориентационного (U_{or}) и индукционного (U_{ind}) взаимодействий оценены нами по разности между U_{int} и ($U_{disp} + \Delta H_b$) (табл. 2). При переходе от метанола к н-октанолу энергия ММВ возрастает за счет усиления дисперсионного взаимодействия, а величины ΔH_b , наоборот, последовательно уменьшаются с ростом температуры и углеводородного радикала спирта, также как и энергии U_{or} и U_{int} .

Внутреннее давление (P_i) также обусловлено проявлением межмолекулярных сил, индивидуальных для каждой жидкофазной системы [9]. Значения P_i для изученных н-спиртов рассчитывали по формуле [9]:

$$P_i = \frac{\alpha_p}{\beta_T} T - P \quad (5)$$

Здесь P – внешнее давление. Так как $P_i \gg P$, то выражение (4) можно записать

$$\text{как } P_i \cong \frac{\alpha_p}{\beta_T} T \quad (6)$$

. Анализ политерма $P_i - T$ показывает, что для каждого из спиртов значения P_i монотонно убывают с ростом температуры. Ход зависимостей $P_i - \gamma$ и $P_i - 1/\rho$ различен для низших (метанол – этанол) и н-спиртов, начиная с пропилового. Такое различие в характере температурной зависимости $P_i - 1/\rho$ указывает, по-видимому, на неодинаковый механизм перестройки структуры н-спиртов под влиянием температуры.

Одним из основных физико-химических параметров, определяющих равновесные и кинетические свойства жидкостей, является свободный объём (V_f), который можно рассматривать как объём, доступный для движения микрочастиц [10]. Для расчёта V_f наиболее обоснованной является формула Пригожина [10]:

$$V_f = \frac{R\beta_T}{\alpha_p}. \quad (7)$$

Из уравнений (6) и (7) следует, что

$$P_i V_f = RT. \quad (8)$$

Таким образом, значения свободного объема н-спиртов изменяются обратно пропорционально изменениям величин внутреннего давления, а выражение (8) можно считать уравнением состояния для н-спиртов в жидкой фазе.

Нами также проанализированы температурные зависимости степени ассоциации, фактора корреляции Кирквуда, энергии когезии, теплоемкости и других физико-химических параметров, которые обусловлены проявлением межмолекулярных сил, индивидуальных для каждой жидкофазной системы под влиянием температуры и длины углеводородного радикала в молекуле н-спирта.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Huyskens *Molec. Structure*. **100** (1983) 403.
2. R.C. Wilholt, B.J.Zwolinski J.B. *J. Phys. Chem. suppl. №1 ref. data* (1973)
3. J.S. Chickos, W.E. Acree Jr. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **32** (2003) 519.
4. Н.А. Смирнова *Молекулярные теории растворов*. Химия, Л., 1987.
5. Ю.И. Шиманский *Ж. физ. химии* **32** (1958) 1893.
6. В.А.Дуров, Б.Д. Бурсулая, Н.А. Иванова *Ж.физ. химии*. 64 (1990) 34.
7. В.Н. Демидов Докл. АН. **394** (2004) 218.
8. Т.С. Хасаншин *Теплофизические свойства предельных одноатомных спиртов при атмосферном давлении*. Наука і техніка, Мн., 1992.
9. Карцев В.Н. , Родникова М.Н., Штыков С.Н. *Ж. структ. хим.* **45** (2004) 94.
10. Пригожин И., Дефэй Д. *Химическая термодинамика*, Наука, Новосибирск, 1966.